



IN THE UNITED STATE PATENT AND TRADEMARK OFFICE

International U.S. Application of: Kaichiro NAKANO et al

Filed : MARCH 6, 1998

Serial No.: 09/036,219

For : CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST LARGE IN  
TRANSPARENCY AND SENSITIVITY TO EXPOSURE LIGHT  
LESS THAN 248 NANOMETER WAVELENGTH AND PROCESS  
OF FORMING MASK

#4  
CS 7-20-98

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Hon. Commissioner of Patents  
and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

RECEIVED  
GROUP 1300  
JUL 16 AM 8:33

Enclosed herewith JAPANESE PATENT APPLICATION NOS.  
9-052678 of MARCH 7, 1997 and 10-038207 of FEBRUARY 20, 1998  
whose priority has been claimed in the present application.

Any fee due with this paper, not fully covered by an  
enclosed check, may be charged to Deposit Account No.  
08-1634.

Respectfully submitted,

Filed by Express Mail  
(Receipt No. EM366755725US)  
on 5-29-98  
pursuant to 37 C.F.R. 1.10.  
by Angela Hausermann

[ ] Aaron B. Karas  
Reg. No. 18,923  
[X] Samson Helfgott  
Reg. No. 23,072

Helfgott & Karas, P.C.  
60th Floor  
Empire State Building  
New York, New York 10118  
Tel: (212) 643-5000  
MAY 29, 1998  
Docket No.: NEKW 14.868  
ach:form pridoc

Any fee due with this paper, not fully  
covered by an enclosed check, may be  
charged on Deposit Acct. No. 08-1634



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1997年 3月 7日

出願番号  
Application Number:

平成 9年特許願第052678号

出願人  
Applicant (s):

日本電気株式会社

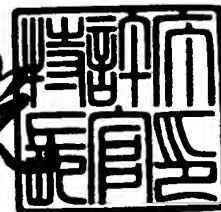
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT



1997年11月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



【書類名】 特許願

【整理番号】 34802559

【提出日】 平成 9年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039  
G03F 7/004  
G03F 7/028

【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法

【請求項の数】 6

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内  
【氏名】 中野 嘉一郎

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内  
【氏名】 前田 勝美

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内  
【氏名】 岩佐 繁之

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内  
【氏名】 長谷川 悦雄

【特許出願人】  
【識別番号】 000004237  
【氏名又は名称】 日本電気株式会社  
【代表者】 金子 尚志

【代理人】  
【識別番号】 100082935  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 京本 直樹

【電話番号】 03-3454-1111

【選任した代理人】

【識別番号】 100082924

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 修一

【電話番号】 03-3454-1111

【選任した代理人】

【識別番号】 100085268

【弁理士】

【氏名又は名称】 河合 信明

【電話番号】 03-3454-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008279

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9115699

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

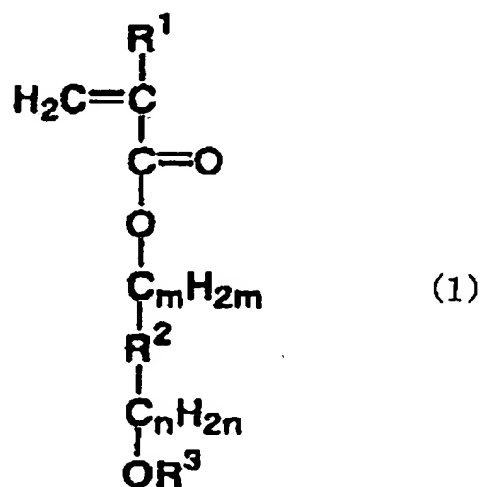
【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一般式（1）で示されるモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が75から99.8重量部であり、光酸発生剤が0.2から2.5重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】

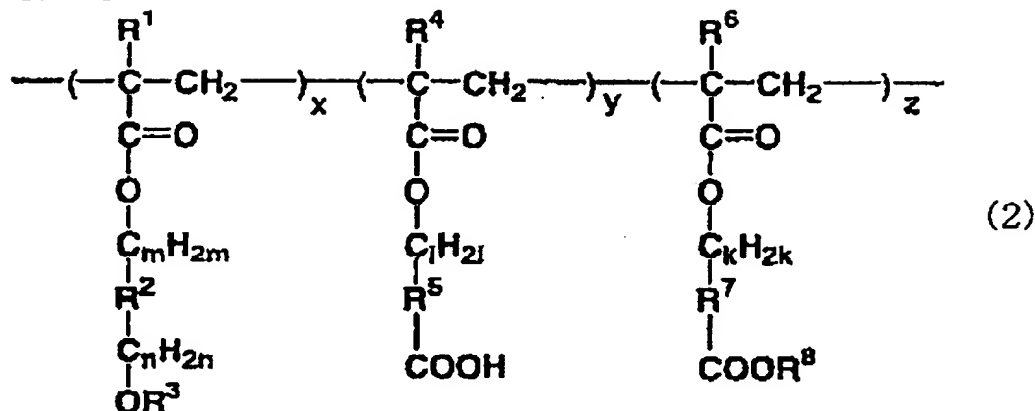


（上式において、 $R^1$  は水素原子あるいはメチル基、 $R^2$  は炭素数7から22の有橋環式炭化水素基、 $m$ 、 $n$ は0または1、 $R^3$  は水素、メチル基あるいはアセチル基を表す。）

【請求項2】

少なくとも一般式（2）で示される重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が75から99.8重量部であり、光酸発生剤が0.2から2.5重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化2】



(上式において、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  はそれぞれ水素原子あるいはメチル基、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^7$  はそれぞれ炭素数7から22の有橋環式炭化水素基、 $R^3$  は水素、メチル基あるいはアセチル基、 $R^8$  は酸により分解する基、 $m$ 、 $n$ 、 $i$ 、 $k$  はそれぞれ0または1、 $x+y+z=1$ 、 $x$  は0.05から0.5、 $y$  は0から0.8、 $z$  は0.2から0.6を表す。また重合体の重量平均分子量は1,000から50,000である。)

**【請求項3】**

請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布し、加熱した後で活性光線にて露光し、次いで加熱処理を行った後に現像し、パターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

**【請求項4】**

前記露光する際に用いる露光光に波長248nm以下の光を用いることを特徴とするパターン形成方法。

**【請求項5】**

前記露光光が A r F エキシマレーザであることを特徴とする請求項 4 記載のパターン形成方法。

**【請求項 6】**

前記現像をする際に用いる現像液にアルカリ性の水溶液を用いることを特徴とする請求項 3 記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造プロセスにおけるフォトリソグラフィ工程に関し、紫外線、遠紫外線、電子線、イオンビーム、X線などの活性光線を用いたリソグラフィに好適なパターン形成材料およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）に代表される各種半導体デバイスの製造においては、デバイスの高密度、高集積化への要求がますます高まっており、これらの要求を満たすにはパターンの微細化が必須となってきた。このためフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

## 【0003】

パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光の短波長化がある。現在256MビットDRAM（最少加工寸法が $0.25\mu\text{m}$ 以下）の量産プロセスには、従来用いられてきた露光光源である水銀灯のi線（波長 $=365\text{nm}$ ）に替わり、より短波長のKrFエキシマレーザー（波長 $248\text{nm}$ ）が導入される見込みである。しかし、さらに微細な加工が要求される集積度1G（加工寸法が $0.2\mu\text{m}$ 以下）以上のDRAM製造には、さらなる短波長の光源が必要とされており、現在では特にArFエキシマレーザー（波長 $193\text{nm}$ ）のフォトリソグラフィ技術が盛んに研究されている。

## 【0004】

このとき微細加工に用いられるパターン形成材料であるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まってきている。これは露光装置におけるレンズなどの光学材料へのダメージを緩和するため、比較的低露光量で所望のパターンを形成する必要があるからである。加えて、特にエキシマレーザーのような露光源を用いる場合は、レーザー発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザー装置自体が高価であるなどから、レーザーのコストパフ

オーマンズの向上を満たす必要があるためである。

【0005】

レジストの高感度化の方法として、感光剤として活性光線による露光により酸を発生させる光カチオン発生剤などの光酸発生剤を用いた化学増幅型レジストがよく知られている。たとえば、特公平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートとポリ（p-ターシャルブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン）の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率（一光子あたりの反応）が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半は化学増幅型であり、露光光源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0006】

220nm以下の短波長のエキシマレーザを露光光とするリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためのレジスト（感光性樹脂組成物）には従来の材料では満足できない新たな特性が要求される。すなわち、樹脂成分に関しては、220nm以下の露光光に対応する高透明性とエッチング耐性である。

【0007】

KrFエキシマレーザ（248nm）より長波長の露光光を用いる従来のリソグラフィにおいては、感光性樹脂組成物の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ（p-ビニルフェノール）などの構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、220nm以下の波長については芳香環による光吸収が極めて強く、このためこれら従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光には適用できない（すなわち、レジストも表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで達しないため微細なレジストパターンが形成が出来ない。〔笹子ら、“ArFエ



キシマレーザリソグラフィ（３）－レジスト評価－”、第３５回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1 p-K-4（１９８９）〕）。従って、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有する樹脂材料が切望されている。

#### 【０００８】

１９３nmに対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体〔S. タケチ（S. Takechi）ら、ジャーナルオブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）、５巻（３号）、４３９頁～４４６頁（１９９２年）、および特開平５－２６５２１２号公報〕、ポリ（ノルボルニルメタクリレート）〔M. エンドー（M. Endo）ら、プロシーディングズ・オブ・アイ・イー・ディー・エム（Proceedings of IEDM）、CA14-18、サン・フランシスコ（１９９２）〕、あるいはポリ（イソボルニルメタクリレート）単位を持つ共重合体〔G. M. ウォルラフ（G. M. Wallraff）ら、ジャーナル・オブ・ヴァキュームサイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Vacuum Science and Technology）、B11巻（６号）、２７８３頁～２７８８頁（１９９３年）〕、およびポリ（メンチルメタクリレート）単位を持つ共重合体〔特開平８－８２９２５号公報〕などが提案されている。

#### 【０００９】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら公知の技術はドライエッチング耐性の由来となる脂環基（アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、メンチル基）残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有していないため、例えばターシャルブチルメタクリレートや、テトラヒドロピラニルメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるモノマー（メタクリル酸単位のカルボキシル基を保護したモノマー）との共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかしパターンニングにはモノマーが３０から５０モル％程度含有させることが必要であり、結果として（モノマー単位のドライエッチング耐性が著し

く低いため）、脂環基骨格によるドライエッチング耐性効果が著しく低下するため実用性に乏しい。

【0010】

さらには、これら脂環アルキル基を持つ重合体は高分子化合物中の脂環基、および保護基（極性変換基）が疎水性であるため、一般的に疎水性が高い。このため、これらの高分子化合物により形成した薄膜はシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難であった。すなわち、従来レジストに多用されてきたノボラック樹脂と異なり極性部位を含有しないため、シリコン基板に対する密着性が悪い。更に、アルカリ性現像水溶液に対する溶解性が低いため、低感度であり、更に現像液に残渣（スカム）が出やすいという欠点を持つ。

【0011】

上記に述べた問題を解決すべき、発明者らは既に、220nm以下の光に対する光透明性が高く、高ドライエッチング耐性を示し、かつ露光前後の溶解度差を発揮するポリマーおよびそれを用いた感光性樹脂組成物を開発した（特開平8-259626号公報）。すなわちドライエッチング耐性の由来となる脂環基に極性の高いカルボキシル基を結合せしめ、ポリマーの極性、親水性を補完、向上させた。その結果、前記公報により開示した樹脂組成物は、高い透明性（膜厚1ミクロンあたり70%以上の透過率）、高いドライエッチング耐性（ポリ（ビニルフェノール）ベースのKrF露光用化学増幅型ポジ型レジストと同等）、およびシリコン基板への良好な密着性と、半導体製造工程において使用される現像液である、アルカリ性水溶液（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%含有水溶液、たとえば東京応化工業製NMD-3）への良好な溶解性を示した。またさらにArFエキシマレーザ試作露光機（（株）ニコン製、レンズ開口数0.6）を用いて、0.16ミクロンのライン/スペースパターンを解像した[K. マエダ（K. Maeda）ら、Proceedings of SPIE（Proceedings of SPIE）、第2724巻、377頁～385頁]

【0012】

しかしながら発明者らが前記公報（特開平8-259626号公報）により開示した樹脂組成物のいずれも、樹脂中に存在するカルボキシル基に由来する高い極性のため、高解像性が得られる反面アルカリ水溶液の現像液に対しポリ（ビニルフェノール）樹脂よりも速やかに溶解してしまうという問題があった。結果として、未露光部における現像液への耐性が弱いため膜減りが起こり、微細パターンの再現性が低下し、ひいては形状の劣化が見られた。このためアルカリ性水溶液現像液を用いるときに、通常濃度以下に希釈して用いる必要があった。またこのとき、未露光部の所望現像液への耐性を得ようとするならば、化学増幅レジストにおける極性変換基であるターシャルブチル基やテトラヒドロピラニル基などのカルボン酸を保護する保護基の保護率を上げることで未露光部の現像液耐性が得られるが、そのときには結果としてポリマーの極性をおとしめるため密着性が損なわれ、またパターン形状が劣化するなどの問題点が派生した。すなわち上記問題点は、特開平8-259626号公報において開示したポリマーがレジストとして解像度を発揮する保護率においては、現行プロセスで多用されている濃度の現像液（2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に対して十分な溶解抑制能と、密着性を発揮できない点にあった。

## 【0013】

## 【課題を解決するための手段】

発明者は、上記課題は以下に開示する新規な化合物を構成単位として含有する共重合体により解決されることを見い出し本発明に至った。

## 【0014】

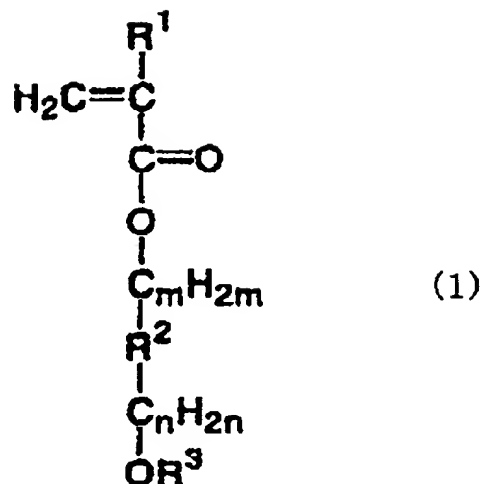
すなわち220nm光に対する透明性とエッチング耐性の付与のために脂環式炭化水素残基を導入し、さらにその脂環式基にカルボキシル基より極性の低い極性基である水酸基を導入したモノマーを用いた重合体を用いることにより、先に述べた欠点を克服することができた。

## 【0015】

すなわち、本発明は一般式（1）で示されるモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物を提供する。

【0016】

【化3】



【0017】

(上式において、 $R^1$  は水素原子あるいはメチル基、 $R^2$  は炭素数7から22の有橋環式炭化水素基(具体的には、表1に示すようなトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、2,7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、2,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、11,12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ[8.8.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,15</sup>.0.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]ドコサンジイル基、アダマンタンジイル基、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 $R^3$  は水素、メチル基あるいはアセチル基、m、nは0または1を表す。)

【0018】

【表 1】

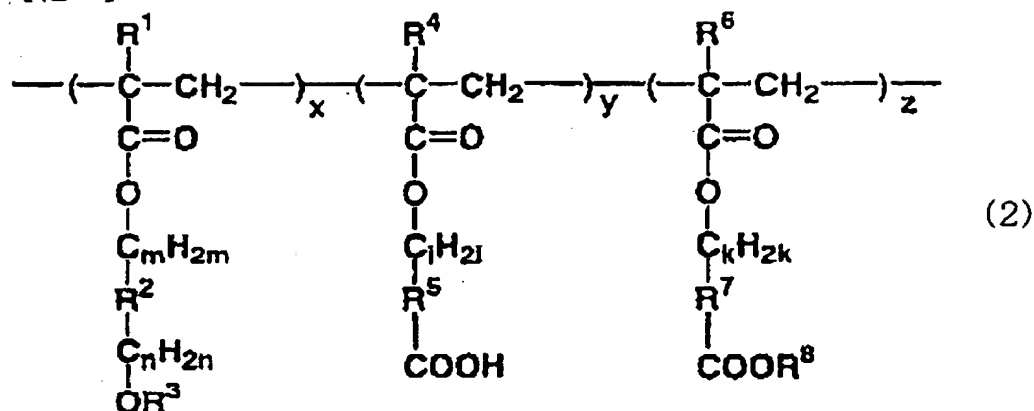
基の名称	基の構造
ノルボルナンジイル基	
メチルノルボルナンジイル基	
イソボルナンジイル基	
トリシクロ [5.2.1.0 <sup>2,5</sup> ] デカンジイル基	
テトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル基	
メチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル基	
2,7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル	
2,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル	
11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1 <sup>2,5</sup> .1 <sup>7,10</sup> ] ドデカンジイル	
ヘキサシクロ [6.6.1.1 <sup>3,6</sup> .1 <sup>10,13</sup> .0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>9,14</sup> ] ヘプタデカンジイル基	
オクタシクロ [8.8.1 <sup>2,9</sup> .1 <sup>4,7</sup> .1 <sup>11,14</sup> .1 <sup>18,16</sup> .0 <sup>3,8</sup> .0 <sup>12,17</sup> ] ドコサンジイル基	

【0019】

一般式（1）で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させてなる重合体の具体的な例としては、一般式（2）で示されるポリマーが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0020】

【化4】



【0021】

(上式において、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  はそれぞれ水素原子あるいはメチル基、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^7$  はそれぞれ炭素数7から22の有橋環式炭化水素基(具体的には、表1に示したようなトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、2,7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、2,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、11,12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ[8.8.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,15</sup>.0.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]ドコサンジイル基、アダマンタンジイル基、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 $R^7$  は酸により分解する基(具体的には、ターシャリーブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキシシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 $R^3$  は水素、メチル基あるいはアセチル基、 $m$ 、 $n$ 、 $i$ 、 $k$ はそれぞれ0または1、 $x+y+z=1$ 、 $x$ は0.05から0.5、 $y$ は0から0.8、 $z$ は0.2から0.6を表す。また重合体の重量平

均分子量は1,000から50,000である。)

モノメタクリレートモノオール誘導体あるいはモノアクリレートモノオール誘導体(すなわち、一般式(1)の $R^1$ が水素原子またはメチル基である化合物)は、例えば以下のような方法で製造できる。すなわち、一般式(3)で示されるジオール化合物

【0022】

【化5】



【0023】

(但し、 $R^2$ は前記に同じ。すなわち炭素数7から22の有橋環式炭化水素基(具体的には、表1に示したようなトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、2,7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、2,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、1,12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ[8.8.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,15</sup>.0.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]ドコサンジイル基、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。m、nは0または1を表す)をトリエチルアミンあるいはピリジン共存下、例えば脱水テトラヒドロフランあるいは塩化メチレン溶媒中、氷冷ないし50℃において等モルのメタクリロイルクロリドあるいはアクリロイルクロリドと1~10時間反応させた後、常法に従い処理、精製する事により合成される。

【0024】

一般式(1)で表される単量体、あるいはそれを用いた共重合体の重合反応は、例えばテトラヒドロフラン溶剤中、不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気

下、適当なラジカル開始剤（例えばアゾビスイソブチロニトリル、単量体／開始剤の仕込みモル比＝10～200）を加えて50～70℃で0.5～10時間加熱攪拌することにより実施される。

【0025】

本発明の重合体の平均重合度（一般式（2）の $n$ 値）は、10～500であり、より好ましくは10ないし200である。

【0026】

一般式（2）で表される重合体の薄膜（膜厚＝1.0 $\mu$ m）のArFエキシマレーザ光（193nm）の透過率は65～74%と高く、実用的であることを確認した。

【0027】

また、一般式（2）（ $R^1$ が水素原子、 $R^3$ がメチル基、 $R^2$ がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメチル、 $a=1$ 、 $b$ と $c$ および $d=0$ ）で表される重合体の薄膜の $CF_4$ ガス反応性イオンエッチングにおけるエッチング速度は約180オングストローム／minでありポリ（ $p$ -ビニルフェノール）薄膜に匹敵した。

【0028】

またこの単独重合体はシリコン基板に対し良好な密着性があることを確認した。

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物の基本的な構成要素は、本発明に記載された重合体、光酸発生剤、溶媒である。

【0030】

本発明において使用される光酸発生剤として好ましいものは、300nm以下、好ましくは220nm以下の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。



【0031】

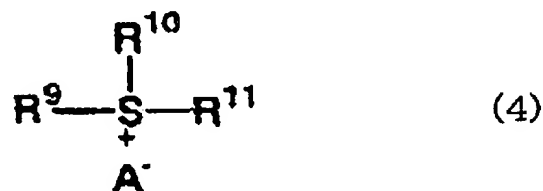
220nm以下の露光光を用いる場合、感光剤（光酸発生剤）の露光光に対する光透明性も樹脂同様に重要な課題であり、特公平2-27660号公報に記載されているトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートに代表される従来の芳香環を有する光酸発生剤は使用できない。これらの要件を満足する新規な光酸発生剤を発明者らは既に開発した（特願平5-174528号明細書、特願平5-174532号明細書）。

【0032】

使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー（Journal of the Organic Chemistry）43巻、15号、3055頁～3058頁（1978年）に記載されているJ. V. クリベロ（J. V. Clivello）らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩（例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物）や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類〔T. X. ヌーナン（T. X. Neenan）ら、SPIEプロシーディング、1086巻、2-10頁（1989年）〕、1, 2, 3-トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン〔タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁（1990年）〕、特開平5-134416号公報で開示されたスルホサクシンイミド、特願平5-174528号明細書、特願平5-174532号明細書で開示された一般式（4）あるいは一般式（5）で表された光酸発生剤である。

【0033】

【化6】

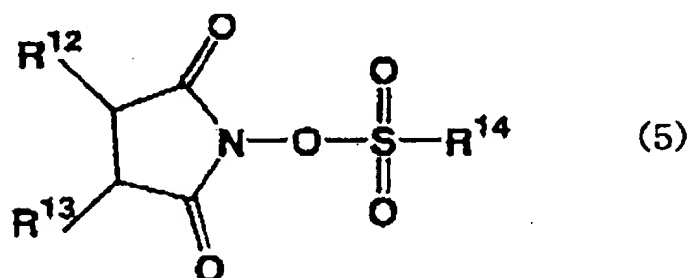


【0034】

(ただし、 $R^9$  および  $R^{10}$  は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、 $R^{11}$  は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキシ直鎖状または分枝状アルキル基、 $A^-$  は  $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、アルキルスルホナート、あるいはアリールスルホナート等の対イオンである。)

【0035】

【化7】



【0036】

(ただし、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、 $R^{14}$  は直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。)

【0037】

波長が220nm以下の露光光を使用する場合、感光性樹脂組成物の光透過性を高めるには上記の光酸発生剤の内、特に一般式(4)あるいは一般式(5)で表される光酸発生剤を使用することがより好ましい。これは、KrFエキシマレーザーリソグラフィ用に多用されている光酸発生剤〔例えばクリベロらの上記文献記載のトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート(以後TPSと略す)〕は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。ここで、例えばArFエキシマレーザー光の中心波長である193.4nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し1.5重量部含有する一般式(2)の塗布膜(膜厚1 $\mu$ m)の透過率は、約40%であり、同様に5.5重量部含有する

塗布膜の透過率は約6%であった。これに対し、下記一般式(4)で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含むポリ(メチルメタクリレート)塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので71%、さらに30重量部含有する塗布膜においても55%と高い透過率を示した。また一般式(5)で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では約50%であった。このように一般式(4)、(5)で示した光酸発生剤はいずれも185.5~220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザーリソグラフィ用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

## 【0038】

本発明の感光性樹脂組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2ないし25重量部、好ましくは1ないし15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下し、パターンの形成が困難である。また25重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残渣(スカム)が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常75ないし99.8重量部、好ましくは85ないし99重量部である。

## 【0039】

本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物とアルキルスルホニウム塩等からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

## 【0040】

また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、上記のアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、溶媒であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

## 【0041】

また、本発明を用いて微細パターンの形成を行う場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適当な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類

、その他、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノールなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0042】

【発明の実施の形態】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0043】

【実施例】

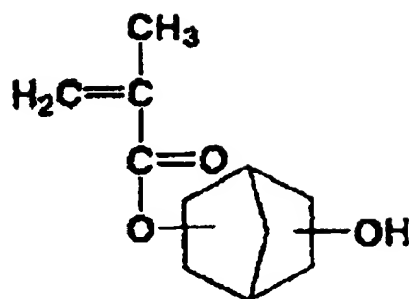
次に実施例、参考例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0044】

(実施例1) ノルボルナンジオールモノメタクリレート [ジヒドロキシヘプタンモノメタクリレート] の合成

【0045】

【化8】



【0046】

塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、ノルボルナン-2,3-ジオール（文献（ハインス（K. Heyns）ら、ケミシェ・ベリヒテ、105巻、1019頁（1972）；ランバート（J. B. Lambert）ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ、100巻、2501頁）に従い合成した。）12.8g（100mmol）、乾燥トリエチルアミン10.1g（100mmol）、乾燥テトラヒドロフラン200mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル（東京化成（株））10.4g（100mmol）を乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応した。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロロホルム500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレーターを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製し目的物6.6g（収率25%）を得た。IRは島津製作所IR-470型、H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

収量3.5g（収率18%）

元素分析値（重量%）

C：68.30（68.38）

H：10.61（10.59）

但し、括弧内の数値は $C_{13}H_{24}O_3$  (MW 228.3308) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ) : 3350 ( $\nu_{OH}$ )、1725 ( $\nu_{C=O}$ )、1630 ( $\nu_{C=C}$ )

NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm:

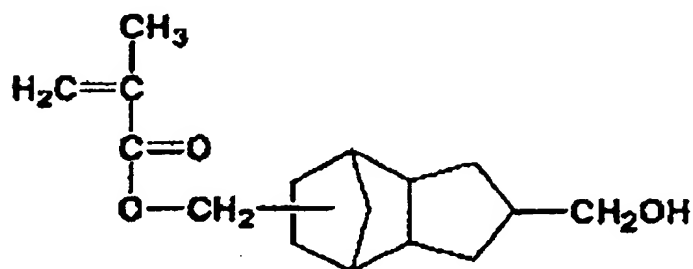
1.0~2.3 (m, 11H)、3.8 (m, 1H)、4.8 (m, 1H)、5.6 (m, 1H)、6.1 (m, 1H)

【0047】

(実施例2) トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレート合成

【0048】

【化9】



【0049】

塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、トリシクロデカン-4,8-ジメタノール (Aldrich Chemical Company, Inc. (U. S. A. ), 製品番号B4, 590-9) 19.6g (100mmol)、乾燥トリエチルアミン10.1g (100mmol)、乾燥テトラヒドロフラン200mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル (東京化成 (株)) 10.4g (100mmol) を乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応した。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロロホルム500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレーターを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリ

カゲルカラムで分離精製し目的物6. 6 g (収率25%)を得た。IRは島津製作所IR-470型、H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

元素分析値(重量%)

C: 73. 6 (73. 43)

H: 10. 2 (10. 27)

但し、括弧内の数値は $C_{18}H_{30}O_3$  (MW 294. 4332) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 ( $\nu_{OH}$ )、1720 ( $\nu_{C=O}$ )、1640 ( $\nu_{C=C}$ )

NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

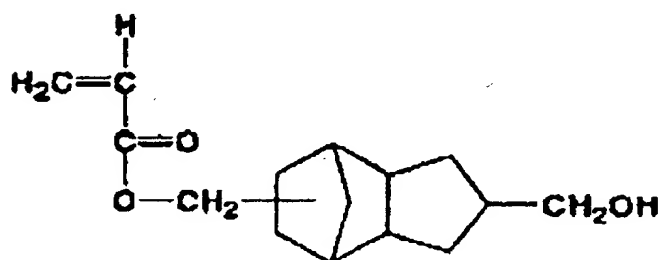
0. 9~2. 1 (m, 17H)、3. 2 (s, 2H)、3. 9 (s, 2H)、4. 3~4. 5 (s, 1H)、5. 6 (m, 1H)、6. 1 (m, 1H)

【0050】

(実施例3) トリシクロデカンジメタノールモノアクリレートの合成

【0051】

【化10】



【0052】

実施例2と同様に、但し、塩化メタクリロイル10. 4 g (100mmol) に代えて塩化アクリロイル9. 1 g (100mmol) を用いて合成を行った。収量5. 0 g (収率20%)

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン): 0. 8~2. 45 (m, 14H)、3. 2~3. 35 (w, 2H)、3. 6~3. 85 (w, 2H)、5. 45~5. 55 (w, 1H)、6~6. 05 (w, 1H)

元素分析値(重量%)



C: 72.8 (72.82)

H: 10.1 (10.06)

但し、括弧内の数値は $C_{17}H_{28}O_3$  (MW 280.4064) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 ( $\nu_{OH}$ )、1725 ( $\nu_{C=O}$ )、1630 ( $\nu_{C=C}$ )

NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

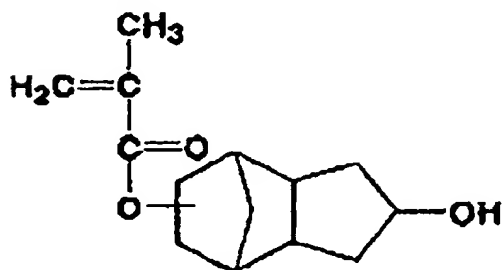
0.9~2.1 (m, 14H)、3.2 (s, 2H)、3.8 (s, 2H)、5.6~6.4 (m, 3H)

【0053】

(実施例4) トリシクロデカンジオールモノメタクリレート合成

【0054】

【化11】



【0055】

500ml なす型フラスコ中でヒドロキシトリシクロデセン50gを塩化メチレン200mlに溶解した。ここへ2, 3H-ジヒドロピラン42gおよびトルエンスルホン酸ピリジン塩1.6gを加え5時間放置した。これをジエチルエーテル300mlに溶解し2.5wt%水酸化ナトリウム水溶液にて3回、水で3回洗浄した。硫酸マグネシウム上で一晩乾燥後、エバポレータにて溶媒を留去し、テトラヒドロピラニルオキシトリシクロデセン76.36gを得た。

【0056】

滴下ロート付き500ml 4つ口フラスコにヒドロキシトリシクロデセン70g (0.3mol) を乾燥THF溶液100mlに溶解し氷冷した。ここへ、アルゴン雰囲気下でボランテトラヒドロフラン錯体の1Mヘキサン溶液150mlを滴下した。滴下後、氷冷にて30分その後室温にて3時間攪拌し反応を行った

。再び氷冷し、水 24 ml、3M 水酸化ナトリウム水溶液 54 ml、30%  $H_2O_2$  水溶液 36 ml を順次滴下した。室温にて 2 時間攪拌後、ジエチルエーテル 300 ml を加え、飽和食塩水で 5 回洗浄した。エーテル層を分離し硫酸マグネシウム上で一晩乾燥した後、溶媒を留去することによりテトラヒドロピラニルオキシテトラシクロデカノール 71 g を得た。

## 【0057】

アルゴン雰囲気下で冷却管付き 300 ml 4 口フラスコ中でテトラヒドロピラニルオキシテトラシクロデカノール 50 g (0.198 mol) および乾燥ピリジン 20 g を乾燥テトラヒドロフラン 200 ml に溶解し氷冷した。ここへアルゴン雰囲気下で塩化メタクリロイル 21 ml を滴下し、氷温で 1 時間、室温で 3 時間攪拌した。ジエチルエーテル 300 ml を加え、2.5% 水酸化ナトリウム水溶液で 3 回、2% 塩酸化水溶液で 2 回洗浄、水で 3 回洗浄した後、エーテル層を硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムにてカラム精製（流出溶媒 ヘキサン：酢酸メチル = 2 : 1）を行うことによりテトラヒドロピラニルオキシトリシクロデシルメタクリレート 52 g を得た。

## 【0058】

シムロート冷却管付き 500 ml なす型フラスコ中にテトラヒドロピラニルオキシトリシクロデシルメタクリレート 50 g (0.155 mol) をエタノール 150 ml に溶解しトルエンスルホン酸 0.5 g を加え 40 に 3 時間加熱した。これをジエチルエーテル 300 ml に溶解し、2.5% 水酸化ナトリウム水溶液で 3 回、水で 3 回洗浄した。硫酸マグネシウム上で一晩乾燥後、溶媒を留去することによりヒドロキシトリシクロデカニルメタクリレート 29 g を（収率 80%）を得た。

元素分析値（重量%）

C : 71.2 (71.39)

H : 9.7 (9.59)

但し、括弧内の数値は  $C_{15}H_{24}O_3$  (MW 252.3528) の計算値を表す。

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質：テトラメチルシラン) : 0.95

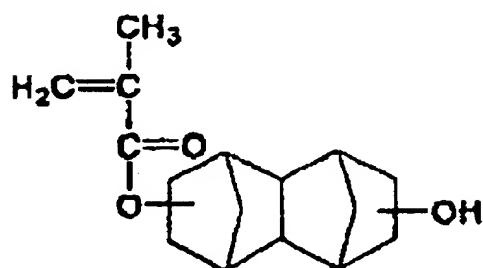
~2.5 (m, 12H)、3.2~3.35 (s, 1H)、3.6~3.85 (m, 1H)、4.5~4.8 (m, 1H)、5.48~5.55 (w, 1H)、6~6.05 (w, 1H)

【0059】

(実施例5) テトラシクロドデカンジオールモノメタクリレートの合成

【0060】

【化12】



【0061】

5-ノルボルネン-2-イルアセテート (アルドリッチ社製、商品番号10774-3) 50gとジシクロペンタジエン87g、メチルヒドロキノン0.137gを170~180℃で15時間反応させる。その後減圧蒸留することで3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-8-イルアセテートを17.5g得た(沸点120-121℃/2mmHg)。次に3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-8-イルアセテート35gを乾燥THF70mlに溶解し0℃に冷却する。反応系をアルゴン雰囲気下にし、そこにボランTHF錯体の1MTHF溶液96mlを滴下する。0℃で1時間反応させた後、更に室温で1時間反応させる。次に0℃に冷却し、水13.3ml、3mol/lのNaOH水溶液29.5ml、30% $H_2O_2$  19.9mlを順次滴下する。その後室温で1.5反応させた後、塩化ナトリウムを加え、水層を塩化ナトリウムで飽和させる。水層を分離した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去することでヒドロキシ-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-8-イルアセテートを36.8g得た。次にヒドロキシ-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデセン-8-イルアセテート36.8gを95%エタノール110mlに溶解し、そこに水酸化カリウム15

． 4 g 加え、加熱還流させる。放冷後、溶媒を減圧下留去し、そこに水 200 ml、エーテル 200 ml を加える。水層を分離し、有機層を飽和食塩水、水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させる。溶媒を減圧下留去することで白色固体のテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup>] ドデカンジオールを 12 g 得た。次にテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup> . 1<sup>7,10</sup>] ドデカンジオール 12 g、ピリジン 4. 89 g とフェノチアジン 20 mg を乾燥 THF 70 ml に溶解し 0℃ に冷却する。そこに塩化メタクリロイル 6. 46 g を乾燥 THF 20 ml に溶解したものを滴下する。0℃ で 1 時間反応後、室温で 1 晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液を減圧下留去する。そしてエーテル 150 ml で希釈し、0. 5 N 塩酸、飽和食塩水、3 % 炭酸ナトリウム酸水溶液、飽和食塩水、水の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを留去する。残渣をシリカゲルカラム（流出溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で分離精製することで目的物を 6 g 得た（粘性液体）。

元素分析値（重量％）

C : 73. 1 (73. 43)

H : 10. 4 (10. 27)

但し、括弧内の数値は  $C_{18}H_{30}O_3$  (MW 294. 4332) の計算値を表す。

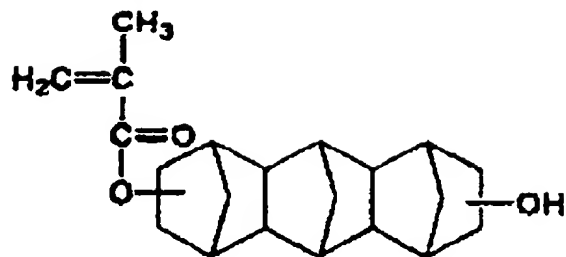
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0. 64～1. 83 (7H, m)、1. 91 (3H, s)、1. 95～2. 6 (7H, m)、4. 04～4. 24 (1H, m)、4. 99 (1H, br)、5. 52 (1H, s)、6. 05 (1H, s) ;  
IR ( $cm^{-1}$ ) : 3420 ( $\nu_{OH}$ )、2950, 2890 ( $\nu_{CH}$ )、1714 ( $\nu_{C=O}$ )、1630 ( $\nu_{C=C}$ )、1165 ( $\nu_{C-O}$ )

【0062】

（実施例 6）ヘキサシクロヘプタデカンジオールモノメタクリレート合成

【0063】

【化13】



【0064】

300mlナスフラスコに8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン65gとジシクロペンタジエン87g、メチルヒドロキノン0.14gを加え170~180℃で17時間反応させる。放冷後、減圧蒸留により原料の8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンとジシクロペンタジエンを除去する。残渣に熱メタノールを加え不溶物を濾別し、濾液を減圧下濃縮する。残渣をメタノールから再結することで白色結晶の12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセンを10g得た。次に12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセン3.6gを95%エタノール30mlに溶解し、そこに水酸化カリウム1.25gを加え加熱還流させる。2時間後放冷し、エバポレーターで溶液を1/3まで濃縮する。水50ml、エーテル50mlを加え水層を分離する。水層を3%HC1で酸性にすると白色沈殿が生成する。それを濾別し、中性になるまで水で洗浄することで12-カルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセン2.2gを得た。次にカルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセン2.1gと3,4-ジヒドロ-2H-ピラン1.71gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにp-トルエンスルホン酸0.03gを加え室温で2時間反応させる。そしてエーテル100mlで希釈し、3%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、飽和食塩水、水の順で洗浄し、有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥する。エーテルと未反応の3,4-ジヒドロ-2H-ピランを減圧下エバポレーターで留去させることで12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,</sup>

6. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデセンを2 g得た。次に1,2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデセン2 gを乾燥THF 8 mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1 MボランTHF錯塩THF溶液6 mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温で更に1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水0.5 mlを滴下し、更に3 M NaOH水溶液1.1 ml、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.7 mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100 mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカン1.8 gを得た。次にヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカン1.8 gとピリジン0.48 gを乾燥THF 4 mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリルロイルクロリド0.63 gをTHF 1 mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、更に室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液をエーテル20 mlで希釈し、0.5 N塩酸、飽和食塩水、3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥する。エーテルを減圧下留去する。次に残渣を酢酸/テトラヒドロフラン/水 (4/2/1) 混合溶媒10 mlに溶解し、40~45℃で1時間反応させる。溶液を氷水50 mlに注ぎ、析出した白色沈殿を濾別し水で洗浄後、乾燥することで目的物を1 g得た。

元素分析値 (重量%)

C: 76.3 (76.62)

H: 10.2 (10.06)

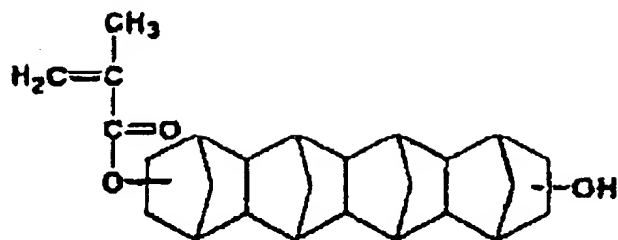
但し、括弧内の数値はC<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (MW 360.5356) の計算値を表す。

【0065】

(実施例7) オクタシクロドコカンジオールモノメタクリレートの合成

【0066】

【化14】



【0067】

実施例5と同様に但し、5-ノルボルネン-2-イルアセテートに変えて実施例6で合成されたヘキサシクロヘプタデセニルアセテートを用いて合成した。

元素分析値(重量%)

C: 78.5 (78.83)

H: 9.7 (9.92)

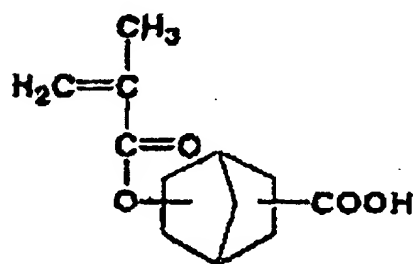
但し、括弧内の数値は $C_{28}H_{42}O_3$  (MW 426.638) の計算値を表す。

【0068】

(実施例8) カルボキシノルボルニルメタクリレートの合成

【0069】

【化15】



【0070】

200ml 3つ口フラスコに、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸tert-ブチルエステル50gとメタクリル酸133g、濃硫酸1.35g、水2gを加え、60~70℃で5時間反応させる。放冷後、未反応のメタクリル酸を減圧下留去し、更に残渣をシリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体の目的物を2g得た。

元素分析値 (重量%)

C: 65.7 (65.60)

H: 9.7 (9.44)

但し、括弧内の数値は  $C_{14}H_{24}O_4$  (MW 256.3412) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2400~3600 ( $\nu_{OH}$ )、2960, 2880 ( $\nu_{CH}$ )、1704 ( $\nu_{C=O}$ )、1628 ( $\nu_{C=C}$ )、1168 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

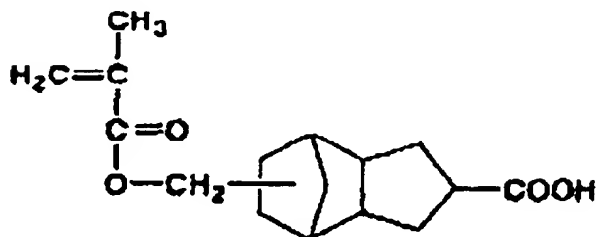
1.25~2.05 (6H)、1.92 (3H)、2.3~2.85 (3H)、4.69~4.74 (1H)、5.53 (1H)、6.06 (1H)

【0071】

(実施例9) カルボキシトリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートの合成

【0072】

【化16】



【0073】

塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノール (Aldrich chemical Company, Inc. (U.S.A.)), 製品番号B4,590-9) 50g (0.25mol)、乾燥ピリジン25.76g (0.25mol)、乾燥テトラヒドロフラン300mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル (東京化成(株)) 26.53g (0.25mol) を乾燥テトラヒドロフラン100mlに溶解した溶液を滴下ロート



からゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応した。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣を塩化メチレン500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレーターを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体のトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレートを得た(9.6g得た(収率44%))。次に、塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き100ml用4つ口フラスコに、ジクロム酸ピリジニウム24.9g(66.2mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド40mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレートをN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、室温で10時間反応させた。反応溶液を水500mlで希釈し、有機層をジエチルエーテルで抽出した(150ml×3)。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより目的物を2.12g得た(粘性液体、収率40%)。IRは島津製作所IR-470型、<sup>1</sup>H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

#### 元素分析値(重量%)

C: 70.0 (70.13)

H: 9.05 (9.15)

但し、括弧内の数値はC<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (MW 308.4168)の計算値を表す。

IR (cm<sup>-1</sup>): 2400~3350 (ν<sub>OH</sub>)、2950 (ν<sub>CH</sub>)、1696 (ν<sub>C=O</sub>)、1626 (ν<sub>C=C</sub>)、1166 (ν<sub>C-O</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

0.95~2.74 (m, 14H)、1.95 (s, 3H)、3.88~4.17 (m, 2H)、5.55 (d, J=1.5Hz, 1H)、6.5 (s

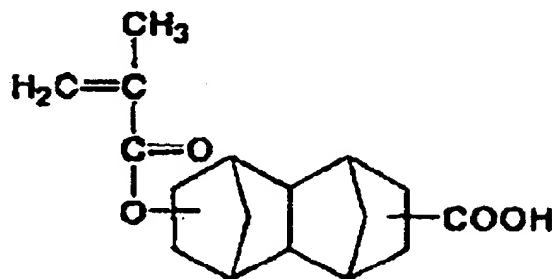
, 1H)、9.58~10.8 (br s, 1H)

【0074】

(実施例10) カルボキシテトラシクロデセンメタクリレートの合成

【0075】

【化17】



【0076】

200ml 4つ口フラスコに8-ターシャリーブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン10gと乾燥THF25mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1Mボラン-THF錯塩THF溶液20mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温で更に1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水3mlを滴下し、更に3MNaOH水溶液6.6ml、30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>4.3mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシ-8-ターブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン10gを得た(収率94%)。次にヒドロキシ-8-ターブチトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン7.7g(0.0276mol)とピリジン2.19g(0.0276mol)を乾燥THF40mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリル酸クロリド28.9g(0.0276mol)をTHF10mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、更に室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮後塩化メチレン100mlで希釈し、5%塩酸、3%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥する。塩化メチレンを留去し、カラム分

離（ヘキサン／酢エチ＝10／1）することで $\alpha$ -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニルメタクリレートを得た（収率47％）。次に上記方法で得たメタクリレート3gをトルエン20mlに溶解する。そこにトリフルオロメタンスルホン酸10滴加え、室温で5時間攪拌する。トルエン層を飽和食塩水で洗浄し、3%NaCO<sub>3</sub>で抽出する。水層を5%塩酸で酸性にし、有機層をエーテルで抽出する。飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥。カラム精製（ヘキサン／酢エチ＝1／1）することで目的物を1.68g得た（粘性液体、収率67％）。

元素分析値（重量％）

C: 70.56 (70.77)

H: 9.22 (9.387)

但し、括弧内の数値はC<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>（MW 324.4436）の計算値を表す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm:

1.1~1.9 (9H, m)、2.1~2.7 (6H, m)、4.98 (1H, s)、5.52 (1H, s)、6.05 (1H, s)、10.5~12.4 (1H, br s);

IR (cm<sup>-1</sup>): 2800~3400 ( $\nu_{OH}$ )、3048, 2960 ( $\nu_{CH}$ )、1710, 1700 ( $\nu_{C=O}$ )、1632 ( $\nu_{C=C}$ )、1170 ( $\nu_{C-O}$ )

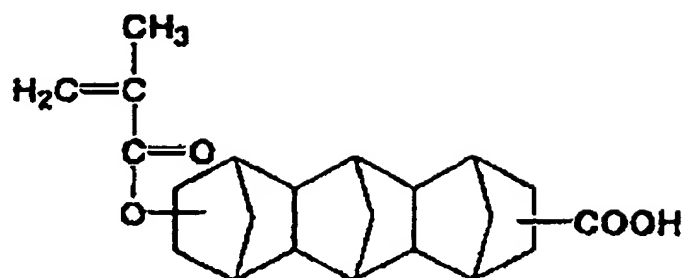
)

【0077】

（実施例11）カルボキシヘキサシクロヘプタデカンメタクリレートの合成

【0078】

【化18】



【0079】

300mlナスフラスコに8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ードデセン65gとジシクロペンタジエン87g、メチルヒドロキノン0.14gを加え170~180℃で17時間反応させる。放冷後、減圧蒸留により原料の8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ードデセンとジシクロペンタジエンを除去する。残渣に熱メタノールを加え不溶物を濾別し、濾液を減圧下濃縮する。残渣をメタノールから再結することで白色結晶の12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセンを10g得た。次に12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセン3.6gを95%エタノール30mlに溶解し、そこに水酸化カリウム1.25gを加え加熱還流させる。2時間後放冷し、エバポレーターで溶液を1/3まで濃縮する。水50ml、エーテル50mlを加え水層を分離する。水層を3%HC1で酸性にすると白色沈殿が生成する。それを濾別し、中性になるまで水で洗浄することで12-カルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセン2.2gを得た。次にカルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセン2.1gと3,4-ジヒドロ-2H-ピラン1.71gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにp-トルエンスルホン酸0.03gを加え室温で2時間反応させる。そしてエーテル100mlで希釈し、3%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、飽和食塩水、水の順で洗浄し、有機層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥する。エーテルと未反応の3,4-ジヒドロ-2H-ピランを減圧下エバポレーターで留去させることで粘

性液体の1,2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデセンを2 g得た。次に1,2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデセンを2 gを乾燥THF溶液8 mlに溶解し0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1 Mボラン-THF錯塩THF溶液6 mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、更に室温で1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水0.5 mlを滴下し、更に3 M NaOH水溶液1.1 ml、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.7 mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100 mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカン2 gを得た。次にヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカン2 gとピリジン0.53 gを乾燥THF 8 mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリロイルクロリド0.7 gをTHF 1 mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、更に室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液をエーテル20 mlで希釈し、0.5 N塩酸、飽和食塩水、3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>で乾燥する。エーテルを減圧下留去し、カラム分離（ヘキサン／酢エチ=5／1）することでカルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカンメタクリレート2 g得た（粘性液体）。このメタクリレート2 gを酢酸／テトラヒドロフラン／水（4／2／1）混合溶液14 mlに溶解し、40～45℃で45分間反応させる。溶液を氷水250 mlに注ぎ、析出した結晶を濾別し、水で数回洗浄し、更にヘキサンで洗浄することで目的物を0.79 g得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm:

0.9～1.85 (11H, m)、1.91 (3H, s)、1.92～2.8 (9H, m)、4.99 (1H, s)、5.51 (1H, s)、6.04 (1H, s)、9.5～11.3 (1H, br);

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2800~3600 ( $\nu_{\text{OH}}$ )、2950, 3048 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、  
1712 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )、1634 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )、1172 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

元素分析値 (重量%)

C : 73.98 (74.19)

H : 9.11 (9.34)

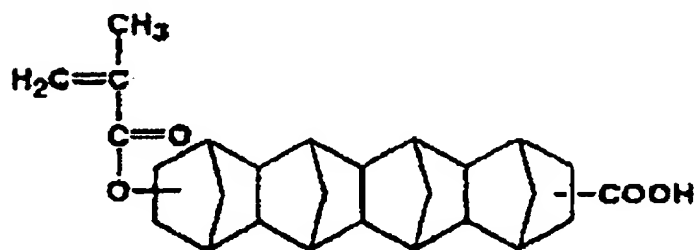
但し、括弧内の数値は $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$  (MW 388.5460) の計算値を表

【0080】

(実施例12) カルボキシオクタシクロドコサントクリレート合成

【0081】

【化19】



【0082】

実施例11と同様に、但し8-メトキリカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセンに代えて実施例11の合成中間体である12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1.3<sup>6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデセンを用いて合成した。

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3050, 2940 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、1710, 1715 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )、  
1636 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )、1170 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

元素分析値 (重量%)

C : 76.3 (76.61)

H : 9.10 (9.31)

但し、括弧内の数値は $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (MW 454.6484) の計算値を表す。

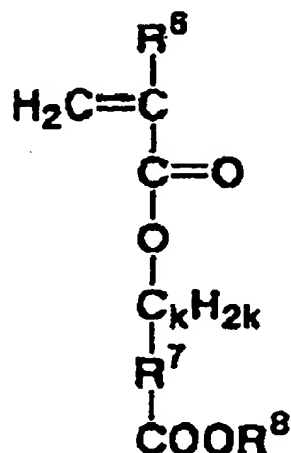
【0083】

(実施例13) 下記式において、 $\text{R}^6$  がメチル基、 $\text{R}^7$  がトリシクロ[5.2

1.  $0^{2,6}$ ] デカン-4, 8-ジイル基、 $R^8$  がtert-ブチル基、kが1であるビニルモノマーの合成

【0084】

【化20】



【0085】

塩化カルシウム管を付けた100ml丸底フラスコに実施例9で得たビニルモノマー5g (0.018mol)と塩化メチレン30ml、tert-ブチルアルコール3.99g (0.054mol)、4-ジメチルアミノピリジン1.76g (0.014mol)を入れ、0℃に冷却する。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド4.08g (0.02mol)を徐々に加える。0℃で5分間攪拌した後、室温で4時間攪拌する。析出したシクロヘキシル尿素を濾別し、濾液を0.5M塩酸(2×10ml)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2×10ml)の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去しシリカゲルカラムで精製することにより目的物を5.67g得た(粘性液体、収率90%)。

元素分析値(重量%)

C: 71.4 (71.96)

H: 9.4 (9.78)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{34}O_4$  (MW 350.4972)の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2874 ( $\nu_{CH}$ ), 1716 ( $\nu_{C=O}$ ), 1626

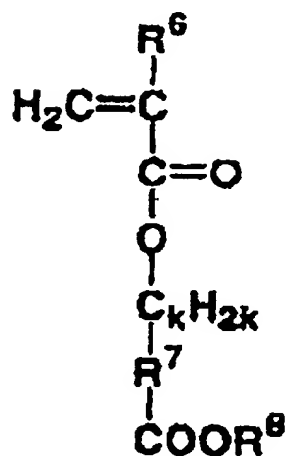
( $\nu_{C=C}$ )、1166 ( $\nu_{C-O}$ )

【0086】

(実施例14) 下記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $R^8$  がテトラヒドロフラン-2-イル基、 $k$  が1であるビニルモノマーの合成

【0087】

【化21】



【0088】

実施例13と同様に、但し $\epsilon$ -ブチルアルコールの代わりに2,3-ジヒドロフランを用いて合成した(粘性液体、収率62%)。

元素分析値(重量%)

C: 68.9 (69.20)

H: 8.3 (8.85)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{32}O_5$  (MW 364.4808) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2874 ( $\nu_{CH}$ )、1718 ( $\nu_{C=O}$ )、1630 ( $\nu_{C=C}$ )、1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

1.1~2.8 (m, 18H)、3.5~3.8 (m, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.6~6.5 (m, 4H)

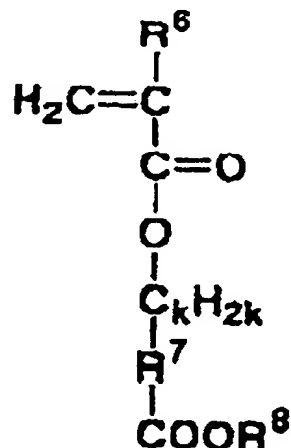
【0089】



(実施例15) 下記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-4, 8-ジイル基、 $R^8$  がテトラヒドロピラン-2-イル基、 $k$  が1であるビニルモノマーの合成

【0090】

【化22】



【0091】

塩化カルシウム管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例12で得られたビニルモノマー（上記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がトリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカン-4, 8-ジイル基、 $R^8$  が水素、 $k$  が1）6g（0.022mol）、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン4.54g（0.054mol）と塩化メチレン80mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物20mgを加え、30分間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒と未反応の3, 4-ジヒドロ-2H-ピランを除去することにより目的物を6.59g得た（粘性液体、収率84%）。

元素分析値（重量%）

C: 69.5 (69.81)

H: 8.98 (9.05)

但し、括弧内の数値は $C_{22}H_{34}O_5$  (MW 378.5076) の計算値を表

す。

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 2950, 2870 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、1716 ( $\nu_{\text{C=O}}$ )、1632 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )、1166 ( $\nu_{\text{C-O}}$ )

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ 、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm:

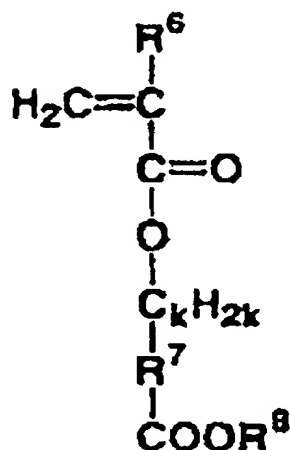
1.2~2.7 (m, 20H)、1.95 (s, 3H)、3.47~3.57 (m, 1H)、3.63~3.73 (m, 1H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.94 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)

【0092】

(実施例16) 下記式において、 $\text{R}^6$  がメチル基、 $\text{R}^7$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $\text{R}^8$  が1-エトキシエチル基、kが1であるビニルモノマーの合成

【0093】

【化23】



【0094】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例12で得られたビニルモノマー（上記式において、 $\text{R}^6$  がメチル基、 $\text{R}^7$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $\text{R}^8$  が水素、kが1）6g（0.022mol）、ビニルエチルエーテル1.30g（0.022mol）と塩化メチレン60mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物15mgを加え、1時間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml

、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去することにより目的物を5.67g得た（粘性液体、収率90%）。

元素分析値（重量%）

C: 68.9 (68.82)

H: 9.6 (9.35)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{34}O_5$  (MW 366.4966) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2872 ( $\nu_{CH}$ )、1720 ( $\nu_{C=O}$ )、1630 ( $\nu_{C=C}$ )、1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

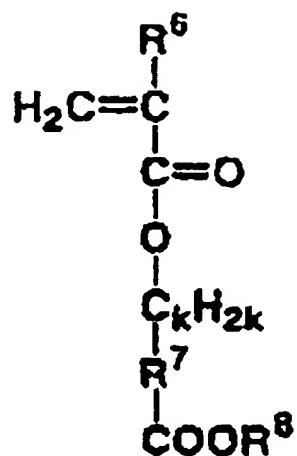
1.0~2.7 (m, 14H)、1.2 (t, 3H)、1.45 (d, 3H)、1.95 (s, 3H)、3.75 (q, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.9 (q, 1H)、6.1 (s, 1H)

【0095】

（実施例17）下記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4,8-ジイル基、 $R^8$  が1-ブトキシエチル基、kが1であるビニルモノマーの合成

【0096】

【化24】



【0097】

実施例16と同様に、但しビニルエチルエーテルに代えてブチルビニルエーテルを用いて合成した（粘性液体、収率70%）。

元素分析値（重量%）

C: 68.05 (67.29)

H: 9.12 (9.33)

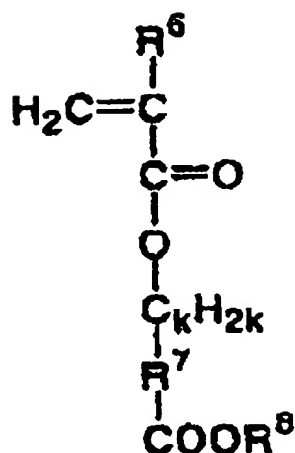
但し、括弧内の数値は $C_{23}H_{38}O_6$  (MW 410.5496) の計算値を表す。

【0098】

（実施例18）下記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカンジイル基、 $R^8$  がtert-ブチル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0099】

【化25】



【0100】

塩化カルシウム管を付けた100ml丸底フラスコに実施例10で得たビニルモノマー5g (0.018mol)と塩化メチレン30ml、t-ブチルアルコール3.99g (0.054mol)、4-ジメチルアミノピリジン1.76g (0.014mol)を入れ、0℃に冷却する。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド4.08g (0.02mol)を徐々に加える。0℃で5分間攪拌した後、室温で4時間攪拌する。析出したシクロヘキシル尿素を濾別し、濾液を0.5M塩酸(2×10ml)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2×10ml)の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去しシリカゲルカラムで精製することにより目的物を5.67g得た(粘性液体、収率90%)。

元素分析値(重量%)

C: 72.6 (72.89)

H: 9.26 (9.45)

但し、括弧内の数値は $C_{22}H_{34}O_4$  (MW 362.5082)の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2874 ( $\nu_{CH}$ )、1716 ( $\nu_{C=O}$ )、1626 ( $\nu_{C=C}$ )、1166 ( $\nu_{C-O}$ )

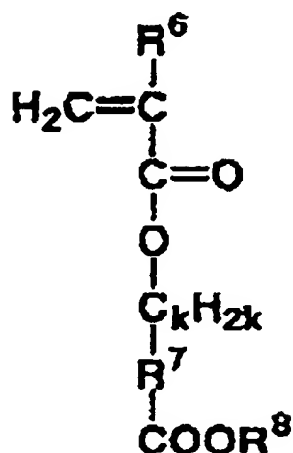
【0101】

(実施例19)下記式において、 $R^6$ がメチル基、 $R^7$ がテトラシクロ[4.

4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカンジイル基、R<sup>8</sup> がテトラヒドロフラン-2-イル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0102】

【化26】



【0103】

実施例18と同様に、但しt-ブチルアルコールの代わりに2,3-ジヒドロフランを用いて合成した（粘性液体、収率62%）。

元素分析値（重量%）

C: 69.83 (70.19)

H: 8.64 (8.57)

但し、括弧内の数値はC<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> (MW 376.4918) の計算値を表す。

IR (cm<sup>-1</sup>): 2950, 2874 (ν<sub>CH</sub>), 1718 (ν<sub>C=O</sub>), 1630 (ν<sub>C=C</sub>), 1166 (ν<sub>C-O</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

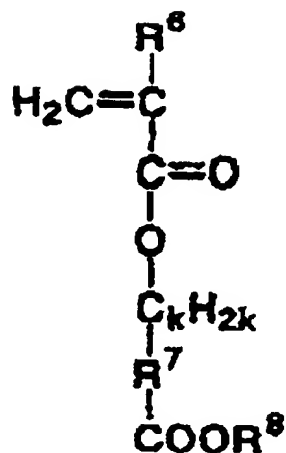
1.1~2.8 (m, 18H), 3.5~3.8 (m, 2H), 3.8~4.1 (m, 2H), 5.6~6.5 (m, 4H)

【0104】

(実施例20) 下記式において、R<sup>6</sup> がメチル基、R<sup>7</sup> がヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカンジイル基、R<sup>8</sup> がテトラヒドロピラン-2-イル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0105】

【化27】



【0106】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例1で得られたビニルモノマー（上記式において、 $R^6$ がメチル基、 $R^7$ がヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデカンジイル基、 $R^8$ が水素、 $k$ が0）6g（0.022mol）、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン4.54g（0.054mol）と塩化メチレン80mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物20mgを加え、30分間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒と未反応の3,4-ジヒドロ-2H-ピランを除去することにより目的物を6.59g得た（粘性液体、収率84%）。

元素分析値（重量%）

C: 74.33 (73.65)

H: 8.98 (8.83)

但し、括弧内の数値は $C_{28}H_{40}O_5$ （MW 456.6210）の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2870 ( $\nu_{CH}$ ), 1716 ( $\nu_{C=O}$ ), 1632

( $\nu_{C=C}$ )、1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm:

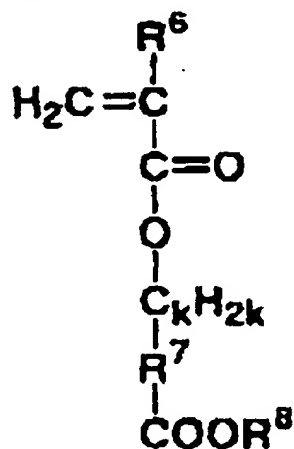
1.2~2.7 (m, 20H)、1.95 (s, 3H)、3.47~3.57 (m, 1H)、3.63~3.73 (m, 1H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.94 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)

【0107】

(実施例21) 下記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデカンジイル基、 $R^8$  が1-エトキシエチル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0108】

【化28】



【0109】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例1で得られたビニルモノマー（上記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]ヘプタデカンジイル基、 $R^8$  が水素、kが0) 6g (0.022mol)、ビニルエチルエーテル1.30g (0.022mol)と塩化メチレン60mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物15mgを加え、1時間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去することに



より目的物を5.67g得た(粘性液体、収率90%)。

元素分析値(重量%)

C: 71.22 (72.94)

H: 8.9 (9.07)

但し、括弧内の数値は $C_{27}H_{40}O_5$  (MW 444.6100) の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2950, 2872 ( $\nu_{CH}$ ), 1720 ( $\nu_{C=O}$ ), 1630 ( $\nu_{C=C}$ ), 1166 ( $\nu_{C-O}$ )

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

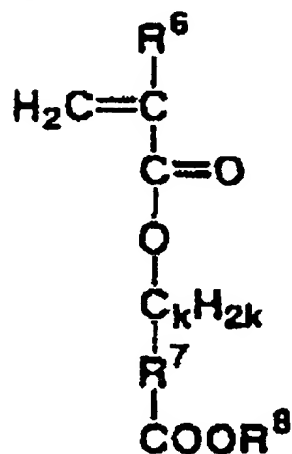
1.0~2.7 (m, 14H)、1.2 (t, 3H)、1.45 (d, 3H)、1.95 (s, 3H)、3.75 (q, 2H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.9 (q, 1H)、6.1 (s, 1H)

【0110】

(実施例22) 下記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がオクタシクロ[8.8.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,15</sup>.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]ドコサンジイル基、 $R^8$  が1-ブトキシエチル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0111】

【化29】



【0112】

実施例21と同様に、但し実施例11のビニルモノマーに代えて実施例12のビニルモノマー(上記式において、 $R^6$  がメチル基、 $R^7$  がヘキサシクロ[6.

6. 1. 1<sup>3,6</sup> . 1<sup>10,13</sup> . 0<sup>2,7</sup> . 0<sup>9,14</sup>] ヘプタデカンジイル基、R<sup>8</sup> が水素、kが0)を、ビニルエチルエーテルに代えてブチルビニルエーテルを用いて合成した(粘性液体、収率70%)。

元素分析値(重量%)

C: 73.98 (75.80)

H: 9.21 (9.35)

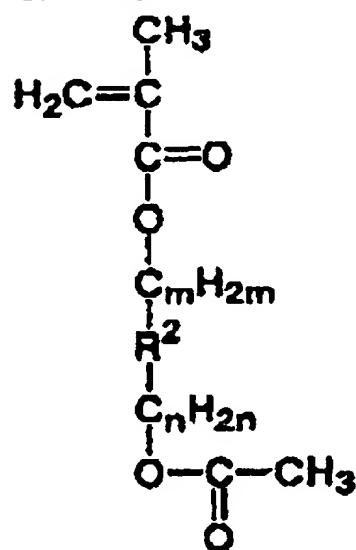
但し、括弧内の数値はC<sub>34</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub> (MW 538.7660)の計算値を表す。

【0113】

(実施例23)下記式において、R<sup>2</sup> がノルボルナン基、m、nが0であるビニルモノマーの合成

【0114】

【化30】



【0115】

実施例1で得られたノルボルナンジオールモノメタクリレート5.9gをピリジン6mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸3mlを加え、室温で15時間反応させる。混合物を氷水100mlに注ぎ、有機層をエーテル100mlで抽出し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去し、シリカ

ゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物5 g得た（粘性液体）。

元素分析値（重量％）

C: 66.0 (66.12)

H: 8.53 (8.72)

但し、括弧内の数値は $C_{14}H_{22}O_4$  (MW 254.3254) の計算値を表す。

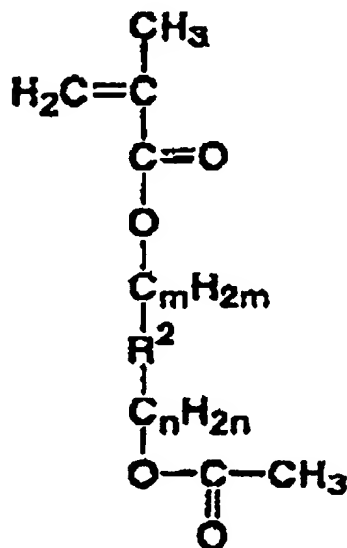
IR ( $cm^{-1}$ ): 2880, 2950 ( $\nu_{CH}$ ), 1718, 1738 ( $\nu_{C=O}$ ), 1634 ( $\nu_{C=C}$ ), 1240, 1164 ( $\nu_{C-O}$ )

【0116】

（実施例24）下記式において、 $R^2$  がトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジイル基、m、nが1であるビニルモノマーの合成

【0117】

【化31】



【0118】

実施例2で得られたトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン-4, 8-ジメタノールモノメタクリレート5.9 gをピリジン6 mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸3 mlを加え、室温で15時間反応させる。混合物を氷水100 mlに注ぎ、有機層をエーテル100 mlで抽出し、0.5 N塩酸、飽和食

塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層をMgSO<sub>4</sub>で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物5g得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C : 69.89 (70.77)

H : 8.58 (9.38)

但し、括弧内の数値はC<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>（MW 322.4436）の計算値を表す。

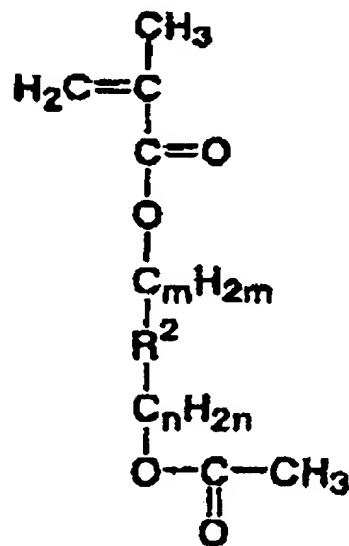
IR (cm<sup>-1</sup>) : 2880, 2950 (ν<sub>CH</sub>)、1718, 1738 (ν<sub>C=O</sub>)、1634 (ν<sub>C=C</sub>)、1240, 1164 (ν<sub>C-O</sub>)

【0119】

（実施例25）下記式において、R<sup>2</sup>がテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>7,10</sup>]ドデカンジイル基、m、nが0であるビニルモノマーの合成

【0120】

【化32】



【0121】

実施例5で得られたテトラシクロドデカンジオールモノメタクリレート5.9gをピリジン6mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸3mlを加え、室温で15時間反応させる。混合物を氷水100mlに注ぎ、有機層をエーテル

100 ml で抽出し、0.5 N 塩酸、飽和食塩水、3% 炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を  $MgSO_4$  で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物 5 g 得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C : 70.65 (71.39)

H : 9.23 (9.59)

但し、括弧内の数値は  $C_{20}H_{32}O_4$  (MW 366.4704) の計算値を表す。

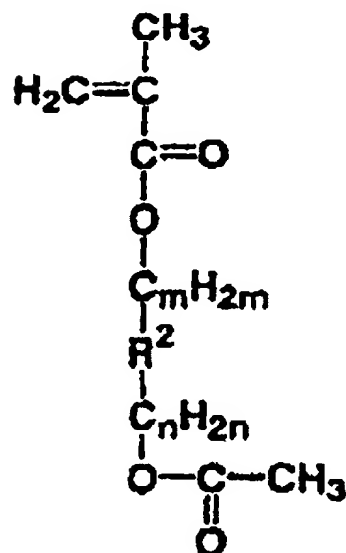
IR ( $cm^{-1}$ ) : 2880, 2950 ( $\nu_{CH}$ )、1718, 1738 ( $\nu_{C=O}$ )、1634 ( $\nu_{C=C}$ )、1240, 1164 ( $\nu_{C-O}$ )

【0122】

（実施例 26）下記式において、 $R^2$  がヘキサシクロヘプタデカン基、m、n が 0 であるビニルモノマーの合成

【0123】

【化 33】



【0124】

実施例 6 で得られたヘキサシクロヘプタデカンジオールモノメタクリレート 5.9 g をピリジン 6 ml に溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸 3 ml を加

え、室温で15時間反応させる。混合物を氷水100mlに注ぎ、有機層をエーテル100mlで抽出し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物5g得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C: 73.21 (74.58)

H: 8.98 (8.87)

但し、括弧内の数値は $C_{24}H_{34}O_4$ （MW 386.5302）の計算値を表す。

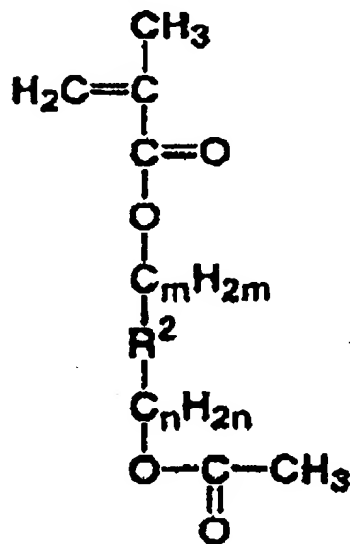
IR ( $cm^{-1}$ ): 2880, 2950 ( $\nu_{CH}$ ), 1718, 1738 ( $\nu_{C=O}$ ), 1634 ( $\nu_{C=C}$ ), 1240, 1164 ( $\nu_{C-O}$ )

【0125】

（実施例27）下記式において、 $R^2$ がオクタシクロドコカン基、m、nが0であるビニルモノマーの合成

【0126】

【化34】



【0127】

実施例7で得られたオクタシクロドコカンジオールモノメタクリレート5.9

gをピリジン6mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸3mlを加え、室温で15時間反応させる。混合物を氷水100mlに注ぎ、有機層をエーテル100mlで抽出し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物5g得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C: 75.21 (76.95)

H: 8.98 (8.91)

但し、括弧内の数値は $C_{29}H_{40}O_4$ （MW 452.6326）の計算値を表す。

IR ( $cm^{-1}$ ): 2880, 2950 ( $\nu_{CH}$ ), 1718, 1738 ( $\nu_{C=O}$ ), 1634 ( $\nu_{C=C}$ ), 1240, 1164 ( $\nu_{C-O}$ )

【0128】

（実施例28）実施例13、9および3で得られたビニルモノマーの共重合体の合成

三方活栓、冷却管付き100ml用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン50ml中に実施例13、9、3で合成したモノマーをモル比で0.4／0.4／0.2となるように溶解した。更に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.164g（1.0mmol）を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で3時間加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を0.5リットルのエーテル中に注加した。沈殿を集め、テトラヒドロフラン／エーテル系で再沈精製を更に1回繰り返した。析出した重合体の沈殿をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥を行うことにより、目的とするポリマーの白色粉末を3.5g得た（収率70%）。ポリスチレン換算の重量平均分子量は9000であった（分析装置：島津製作所LC-9A／SPD-6A；分析カラム：昭和電工GPCKF-80M、溶出溶媒：テトラヒドロフラン）。

IR ( $cm^{-1}$ ): 3350 ( $\nu_{OH}$ ), 1720 ( $\nu_{C=O}$ )

$\nu_{C=C}$  特性吸収帯消失

【0129】

(実施例32～39)

実施例31と同様の方法にて共重合体を合成した。以下の表2にて、用いたモノマー、仕込み比（モル基準）、共重合比（ $x/y/z$ ）、重量平均分子量（MW）を示す。

【0130】

【表2】

実施例	用いたモノマー	仕込み比	$x/y/z$	MW
29	実施例15、4のモノマー	0.5/0/0.5	0.45/0/0.55	28000
30	実施例18、5のモノマー	0.4/0/0.6	0.41/0/0.59	32700
31	実施例19、10、5のモノマー	0.5/0.3/0.2	0.5/0.3/0.2	27600
32	実施例20、11、6のモノマー	0.3/0.4/0.3	0.29/0.39/0.32	43100
33	実施例22、12、7のモノマー	0.5/0.3/0.2	0.5/0.31/0.19	29000
34	実施例18、10、25のモノマー	0.4/0.2/0.4	0.39/0.18/0.43	28750
35	実施例21、26のモノマー	0.5/0/0.5	0.51/0/0.49	33000
36	実施例22、12、27のモノマー	0.3/0.4/0.3	0.25/0.41/0.33	35200

【0131】

(実施例37～43)

実施例28～36で得られたポリマーそれぞれ2gをジエチレングリコールジメチルエーテル10gに溶解し、さらに孔径0.2ミクロンのテフロンフィルターを用いて濾過し、3インチシリコン基板上にスピコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚0.7ミクロンの薄膜を形成した。得られた膜をそれぞれ日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッチング（RIE）装置を用いて、 $CF_4$ ガスに対するエッチング速度を測定した（エッチング条件：Power=100W、圧力5Pa、ガス流量=30sccm）。その結果を表3に示す。なお比較例として、KrFエキシマレーザーリソグラフィー用レジストのベース樹脂として多用されている、ポリ（p-ビニルフェノール）および、分子構造に有橋環式炭化水素基を含有しないポリマーであるポリメチルメタクリレートの塗布膜を用いたときの結果も示す。本発明により得られたポリマーはポリ（メチルメタクリレート）よりも遅いエッチング速度を示した。さらにポリ（p-ビニルフェノール）と比較した場合でも同等あるいはそ



れよりも遅いエッチング速度を示した。すなわち、本発明により得られたポリマーは、レジスト材料として十分なエッチング耐性があることが明らかである。

【0132】

【表3】

実施例	ポリマー	エッチング速度 ( $\text{\AA}/\text{min}$ )
37	実施例28のポリマー	171
38	実施例29のポリマー	170
39	実施例30のポリマー	160
40	実施例31のポリマー	159
41	実施例32のポリマー	105
42	実施例33のポリマー	93
43	実施例34のポリマー	161
44	実施例35のポリマー	107
45	実施例36のポリマー	94
参考例1	ポリ(p-ビニルフェノール)	167
参考例2	ポリ(メチルメタクリレート)	262

【0133】

(実施例46)

下記の組成からなるレジスト材料を調整した。以下の実験はイエローランプ下にて行った。

(a) ポリマー (実施例28) 0.950 g

(b) シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 一般式(4)の化合物) 0.050 g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 4.000 g

上記混合物を0.2  $\mu\text{m}$  のテフロンフィルターを用いて濾過し、レジストを調整した。3インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピコート塗布し、80℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚が0.7  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成した〔図1(a)〕。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の193.4 nmにおける透過率は71%で

あり、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0134】

(実施例47)

実施例46で示したレジストを用い、ArF縮小露光機( $NA=0.55$ ,  $\sigma=0.7$ )にて露光した。その後すぐさま $90^{\circ}\text{C}$ 、60秒間ホットプレート上でベークし、液温 $23^{\circ}\text{C}$ のアルカリ現像液(2.3重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを含有する水溶液)で60秒間浸漬法による現像を行い、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれ行った。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが約 $15\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のとき $0.20\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡(SEM、日立製作所製、SE-4100)にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0135】

(実施例48~55)

実施例46と同様にしてレジスト溶液を調整し、実施例47と同様にして露光実験を行った。この結果を表4に示す。

【0136】

【表4】

実施例	ポリマー	感度( $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	解像度( $\mu\text{m}$ )
48	実施例29のポリマー	37	0.20
49	実施例30のポリマー	45	0.20
50	実施例31のポリマー	8	0.19
51	実施例32のポリマー	15	0.18
52	実施例33のポリマー	17	0.20
53	実施例34のポリマー	23	0.25
54	実施例35のポリマー	16	0.19
55	実施例36のポリマー	38	0.22

【0137】

【発明の効果】

以上に説明したことから明らかなように、本発明の新規な単量体を重合することにより得られる新規な重合体を含有成分とする感光性樹脂組成物は、248nm以下の遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示す。すなわち、248nm以下の遠紫外線とくにArFエキシマレーザを露光光とするフォトリソストに最適なものである。さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

【書類名】 要約書

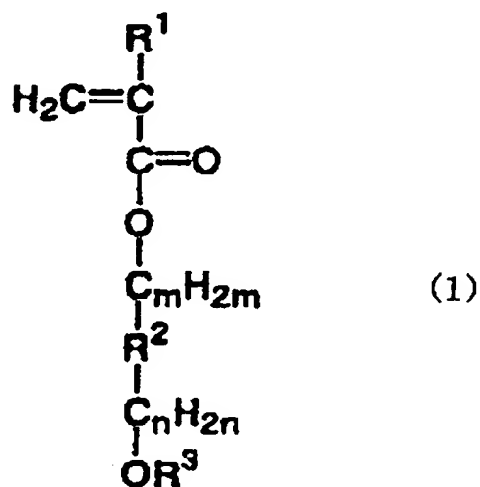
【要約】

【課題】 脂環基を含むレジスト組成物において、エッチング耐性、解像性を示し、かつ十分な基板密着性と現像液への均一な溶解性を示す材料が切望されている。

【解決手段】 一般式(1)で示される(メタ)アクリレート構造を有する高分子前駆体を他の重合性化合物と共重合させて成る樹脂と露光により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物により解決される。

(ただし、 $R^1$  は水素原子あるいはメチル基、 $R^2$  は炭素数7から22の有橋環式炭化水素基、 $m$ 、 $n$ は0または1、 $R^3$  は水素、メチル基あるいはアセチル基を表す。)

【化1】



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004237  
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号  
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

申請人  
【識別番号】 100082935  
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内  
【氏名又は名称】 京本 直樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100082924  
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内  
【氏名又は名称】 福田 修一

【選任した代理人】

【識別番号】 100085268  
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内  
【氏名又は名称】 河合 信明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社